ÜBER DIE

EINWIRKUNG VON SALPETRIGER SÄURE

AUF

ORTHO-DIÄTHYLAMIDOPHENOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

THEODOR BERBERICH

SÄCKINGEN.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

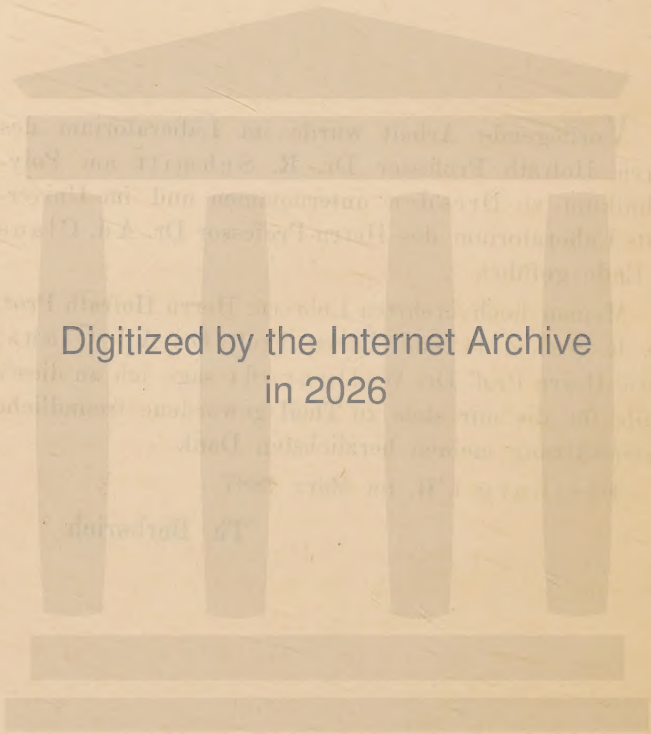
1887.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Hofrath Professor Dr. R. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden unternommen und im Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Ad. Claus zu Ende geführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Hofrath Prof. Dr. R. Schmitt und Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt sage ich an dieser Stelle für die mir stets zu Theil gewordene freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Freiburg i. B. im März 1887.

Th. Berberich.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0170

Die dialkylirten Amidophenole sind bis jetzt noch wenig Gegenstand der Untersuchung gewesen, obgleich die ihnen entsprechenden tertiären Aniline schon lange bekannt, und sowohl in wissenschaftlicher wie in practischer Hinsicht von hervorragender Bedeutung geworden sind.

Die tertiären Amidophenole sind zwar schon dargestellt, [1]) doch sind davon noch keine Umsetzungsprodukte mit anderen Agentien erhalten worden.

Ihrer Natur nach stehen sie zwischen dem Anilin und dem Phenol, doch vermag in dem stark basischen Anilin die negative Hydroxylgruppe den basischen Charakter nur etwas abzuschwächen, was sich schon beim Amidophenol zeigt, welches wohl mit Säuren, nicht aber mit Alkalien Salze zu bilden im Stande ist. Aehnlich verhalten sich auch die äthylirten Amidophenole, indem sie sich mit Säuren zu Salzen vereinigen, die sich aber von denen der tertiären Aniline durch ihre Krystallisationsfähigkeit unterscheiden. Namentlich sind es die monoalkylirten Verbindungen, welche diese Eigenschaft in hohem Grade besitzen.

Die freien Basen sind theils Oele, theils feste Körper von aromatischem Geruch, welche an der Luft grün oder braun werden. Eigenthümlich ist, dass nur die methylirten Verbindungen mit Jodmethyl Ammoniumbasen zu

[1]) Otto Mittenzwey, Inaugural-Dissertation — Erlangen — 1880.

bilden scheinen,[1]) während aus den äthylirten Amidophenolen mit Jod- oder Bromäthyl keine, oder schon durch Natriumcarbonat zersetzliche Verbindungen erhalten werden konnten.[2]) Auch gelingt es nicht, nach der Hofmann'schen Methode durch Erhitzen eine Aethylgruppe aus dem Amid in den Benzolkern überzuführen.[2])

Was nun ihr chemisches Verhalten bei Umsetzungen betrifft, so war vorauszusehen, dass sie sowohl die Eigenschaften der tertiären Aniline, als auch diejenigen der Phenole in sich mehr oder weniger vereinigen würden.

Diese beiden Körperklassen haben eine für sie charakteristische Reaction, nämlich die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Parastellung: eine Reaction, die man auch zur Substitution durch zahlreiche andere Gruppen verwendet hat. Man denke nur an die Condensation der Phenole zu Aurinen und Phenolphtaleïnen, ihre Paarung mit Diazoverbindungen, und was noch bedeutender ist, an die Condensation und Paarung der tertiären Aniline, wodurch zahlreiche und wichtige Farbstoffe entstehen.

In den tertiären Amidophenolen haben wir zwei solche paragestellte Wasserstoffe, eines in Parastellung zum Amid, und ein anderes in Parastellung zum Hydroxyl, und es war daher zu erwarten, dass entweder beide diese leichte Beweglichkeit wenigstens in einem gewissen Grade besitzen, oder doch wenigstens das eine, welches zu der in ihrem Einfluss überwiegenden Gruppe in Parastellung sich befindet.

Zur Untersuchung ihres Verhaltens wurde die Einwirkung von salpetriger Säure gewählt, welche sowohl

[1]) Gries Berichte 13. 246.

[2]) Mittenzwey, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1880.

mit Dimethylanilin als auch mit Phenol gut charakterisirte Nitrosoverbindungen liefert, in der Hoffnung ebenfalls eine Nitrosoverbindung zu erhalten.

Als Versuchsmaterial kamen nur die Ortho-Verbindungen in Betracht, da die Para-Verbindungen schon wegen der Stellung keine Resultate versprechen konnten, während die Meta-Verbindungen sehr schwer darzustellen sind. In erster Linie wurde der Aethylester des Diäthylamidophenols verwendet, da man aus dem Ester besser krystallisirende Verbindungen erwarten konnte, später jedoch wurde die freie Verbindung in den Bereich der Untersuchung gezogen, und zuletzt der Analogie wegen auch Para-Bromdimethylanilin mit salpetriger Säure behandelt.

Die Versuche wurden unter den verschiedensten Bedingungen angestellt, namentlich wurde gasförmige salpetrige Säure, Natriumnitrit und Salzsäure, Nitrosylsulfat und Amylnitrit auf die diäthylirten Amidophenole einwirken gelassen.

Das O.-Diäthylamidophenetol wurde dargestellt aus O.-Nitrophenol nach der Vorschrift von Förster,[1]) indem dasselbe in den Aethylester übergeführt wurde durch 30—40stündiges Kochen mit Kalilauge, Bromäthyl und Alkohol am Rückflusskühler.

Das so erhaltene Nitrophenetol wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, mit Natronlauge übersättigt, und das Amidophenetol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Letzteres wurde mit Bromäthyl und Alkohol in Röhren eingeschlossen 12 Stunden einer Temperatur von 130—140° C. ausgesetzt, dann die Lösung mit Soda gefällt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Clorcalcium getrocknet, destillirt und rectificirt.

Es ist ein bräunliches bei 228° C. siedendes Oel.

Einwirkung von salpetriger Säure auf O.-Diäthylamidophenetol.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure wurde ebenso vorgenommen, wie es für die Darstellung des Nitrosodimethylanilins vorgeschrieben ist. Eine verdünnte Lösung des salzsauren O.-Diäthylamidophenetols wurde mit einer Lösung der äquivalenten Menge Natriumnitrit in der Kälte vorsichtig zusammengebracht. Hierbei trübt sich die Lösung und scheidet fein suspendirte braune Oeltröpfchen aus. Dieselben sind unlöslich in überschüssiger Salzsäure, werden jedoch auf Zusatz von Alkalien

[1]) Journal f. pr. Chemie (II) 21. 356.

gelb, ebenso scheidet sich aus der Mutterlauge auf Zusatz von Alkalien noch ein Theil dieses gelben Oeles aus. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol und kann mit Aether ausgezogen werden: Dasselbe Produkt wird erhalten bei Anwendung von Aethylnitrit in alkoholischer Lösung und von Nitrosylsulfat.

Bei einer späteren Darstellung mittelst Natriumnitrits wurden beide Lösungen sehr stark mit Eis und Kochsalz abgekühlt, bevor sie vereinigt wurden, wodurch sich dann statt des Oels ein fester Körper ausschied, welcher jedoch etwas über 0° C. flüssig wurde und durch Abkühlung nicht wieder zum Erstarren zu bringen war.

Es wurde vergeblich versucht, diesen Körper rein zu erhalten. Er konnte zwar leicht aus der Mutterlauge mit Aether entzogen werden und hinterblieb beim Abdunsten desselben als gelbes Oel, welches die Liebermann'sche Nitrosoreaction gab, war jedoch weder zum Krystallisiren zu bringen, noch destillirte es, oder war mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Es blieb also nichts übrig, als seine Umsetzungsprodukte zu studiren, um auf seine Constitution schliessen zu können.

Daher wurde mit Zinn und Salzsäure amidirt, und so entstand ein Diäthyl-diamido-phenetol:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\N(C_2H_5)_2\\NH_2,\end{cases}$$

welches später beschrieben wird.

Daraus geht hervor, dass wahrscheinlich das Nitrosodiäthyl-amidophenetol vorliegt, jedoch wäre eine verunreinigte Nitroverbindung, oder ein Gemisch beider nicht unmöglich, da diese dasselbe Reductionsprodukt liefern müssten.

Neben dieser vermuthlichen Nitrosoverbindung wurden noch zwei weitere feste Körper beobachtet, welche in grösserer Menge dann entstehen, wenn ein Ueberschuss von Natriumnitrit und Salzsäure mit dem Reactionsprodukt in Berührung bleibt: Es durchzieht sich dann das Oel mit Krystallen, welche sich fortwährend vermehren und zuletzt das Ganze als feste Masse erscheinen lassen.

Am besten geschieht die Darstellung so, dass man zu dem Reactionsprodukt Salzsäure gibt, und von Zeit zu Zeit etwas Natriumnitrit zusetzt und umschüttelt, bis alles fest geworden ist. Man filtrirt und presst das noch anhaftende Oel zwischen Fliesspapier ab, worauf man in Aether löst.

Es hinterbleibt hierbei ein kleiner Rückstand eines unlöslichen gelben Körpers, welcher mit Alkalien rothe Salze bildet. Derselbe ist unlöslich in fast allen anderen Lösungsmitteln, und hat sehr grosse Aehnlichkeit mit einer später zu beschreibenden aus dem nicht verätherten Diäthylamidophenol erhaltenen Verbindung.

Wegen seiner geringen Menge konnte er nicht näher untersucht werden.

Die ätherische Lösung wird abgedunstet, und die zurückbleibende gelbe Krystallmasse wird in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich schöne gelbe Krystalle aus, welche aus Aether umkrystallisirt werden können, wobei tafelförmige Krystalle von beträchtlicher Grösse erhalten wurden.

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig etc.; sie geben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure die Nitroso-

reaction, sind jedoch nicht im Stande, mit Säuren oder Alkalien Salze zu bilden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 79—80° C., höher erhitzt zersetzen sie sich.

Von dieser Substanz wurden 7 Verbrennungen gemacht und folgende Resultate erhalten:

1) 0,2835 gr. Substanz gab 0,5270 gr. CO_2 und 0,1480 gr. H_2O, entsprechend:
C = 49,35% H = 5,8%

2) 0,2005 gr. Substanz gab 0,3745 gr. CO_2 und 0,1140 gr. H_2O, entsprechend:
C = 59,9% H = 6,12%

3) 0,1710 gr. Substanz gab 0,3125 gr. CO_2 und 0,0945 gr. H_2O, entsprechend:
C = 49,84% H = 6,19%.

Stickstoffbestimmungen:

4) 0,3390 gr. Substanz gab 50,2 Ccm. N bei 11° C. und 755 mm. Druck, entsprechend 17,75% N.

5) 0,2807 gr. Substanz gab 42,3 Ccm. N bei 11° C. und 745 mm. Druck, entsprechend 17,60% N.

6) 0.3200 gr. Substanz gab 48,8 Ccm. N bei 13° C. und 756 mm. Druck, entsprechend 17,75% N.

7) 0,2323 gr. Substanz gab 37 Ccm. N bei 13° C. und 750 mm. Druck, entsprechend 18,35% N.

Diese Zahlen ergeben einen Körper von der Formel $C_{10}H_{13}N_3O_4$ welcher 2 C und 6 H weniger, und 2 N und 3 O mehr enthält als das Ausgangsmaterial. Es ist eine Aethylgruppe aus dem Amid ausgetreten und durch die Nitrosogruppe ersetzt worden, ferner ist in den Benzolkern noch eine Nitrogruppe eingetreten: also die Nitrosirung in ganz anderem Sinne verlaufen.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.		$C_{10}H_{13}N_3O_4$:
C =	49,35%	50,09%	49,84%		50,2%
H =	5,80%	6,12%	6,19%		5,5%
N =	17,75%	17,60%	17,75%	18,30%	17,7%.

Dem Körper kommt nach der oben gegebenen Ableitung folgende Structurformel zu:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NC_2H_5\\NO\\NO_2\end{cases}.$$

Die Formel wird unterstützt durch die daraus erhaltene Diamidoverbindung:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NC_2H_5\\H\\NH_2\end{cases}.$$

Es muss bei der Bildung dieses Körpers eine Oxydation stattgefunden haben, welche so anzunehmen ist, wie sie in der That bei dem freien Phenol und dem Parabromdimethylanilin gezeigt wird, dass die salpetrige Säure sich spaltet in Salpetersäure und Stickoxydgas, welch erstere oxydirend wirkt:

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O.$$

Ferner muss sich das Aethyl als Alkohol abgespalten haben; und in der That konnte aus dem ersten Destillat der Mutterlauge, welche von den Krystallen befreit war, mittelst der Jodoformreaction Alkohol nachgewiesen werden.

Einen Körper von derselben Zusammensetzung hat Förster[1]) erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in salzsaures Monoäthylamidophenetol.

[1]) Journal f. pr. Chemie (II) 21: 356.

Diäthyl-diamido-phenetol:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\N(C_2H_5)_2\\NH_2\end{cases}.$$

Das mit Aether extrahirte Oel (Nitrosoverbindung) wurde auf die gewöhnliche Weise mit Zinn und Salzsäure amidirt. Nach dem Erkalten schied sich das Chlorzinndoppelsalz oft als Oel aus, welches durch Reiben mit dem Glasstab erstarrte und durch Lösen in concentrirter heisser Salzsäure und Auskrystallisiren in schönen farblosen Krystallen erhalten wurde.

Dieselben wurden in Wasser gelöst, und mit Schwefelwasserstoff sorgfältig entzinnt. Es hinterblieb die schwach röthlich gefärbte Lösung des salzsauren Salzes, welche im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft werden musste, um eine Oxydation zu verhindern.

Aus dem salzsauren Salze konnte mit Alkalien ein zähes, dunkelbraunes Oel abgeschieden werden, welches mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung kann mit Chlorcalcium getrocknet werden, besser jedoch wendet man geglühte Pottasche oder Kalk an, da es sich zeigte, dass diese Amidoverbindungen im Stande sind, bei langem Stehen mit Chlorcalcium Doppelsalze zu bilden.

Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterblieb im Kölbchen eine schwerflüssige Masse, welche sich aber destilliren liess, und zwar ging eine fast farblose Flüssigkeit über, welche sich in der Vorlage und im Kühler zu schwach röthlich gefärbten Krystallen verdichtete. Eine zweite Destillation ergab den constanten Siedepunkt von 280° C.; der Schmelzpunkt liegt bei 65° C.

Die freie Base zersetzt sich am Licht ziemlich rasch und wird braun; sie wurde daher für die Analyse in

kleinen, vorher gewogenen Glaskügelchen flüssig eingefüllt und eingeschmolzen.

Die Elementaranalyse ergab:

1) 0,2475 gr. Substanz gaben 0,6305 gr. CO_2 und 0,2215 gr. H_2O, entsprechend:
69,47% C. und 9,94% H.

2) 0,3515 gr. Substanz gab 41,0 Ccm. N bei 19° C. und 754 mm. Druck, entsprechend 13,24% N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{20}N_2O$
C = 69,47%	69,2%
H = 9,94%	9,6%
N = 13,24%	13,4%.

Von den Salzen wurden dargestellt:

Das **Chlorzinndoppelsalz**, $C_{12}H_{20}N_2O,2HCl,SnCl_4$. Durch Lösen in Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure in farblosen Krystallen erhalten, wurde dasselbe über festem Aetzkali im Vakuum getrocknet und zur Stickstoff- und Zinnbestimmung verwendet.

1) 0,4770 gr. Substanz gab 0,1320 gr. SnO, entsprechend 21,76% Sn.

2) 0,6245 gr. Substanz gab 28,2 Ccm. N bei 20° C. und 755 mm. Druck, entsprechend 5,13% N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{22}N_2OCl_6Sn$
Sn = 21,79%	21,76%
N = 5,16%	5,13%.

Das **salzsaure Salz** konnte nicht krystallisirt erhalten werden und blieb trotz langen Stehens im Exsiccator ein Syrup.

Das **Ferrocyankaliumdoppelsalz** ist in Wasser schwer löslich.

Das **essigsaure Salz** konnte nicht erhalten werden, wodurch sich die diäthylirte Base wesentlich von der Monoäthylirten unterscheidet, welche ein schwer lösliches essigsaures Salz bildet.

Mit Chlorkalksolution gibt das salzsaure Salz eine intensive Blaufärbung, welche plötzlich in Gelb übergeht, genau so wie Paraamidophenol.

Monoäthyl-diamido-phenetol:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\ N\overset{C_2H_5}{H}\\ NH_2\end{cases}.$$

Die Amidirung des Nitrosamins:

$$H_5C_2OC_6H_3N\overset{C_2H_5}{NO}NO_2,$$

wurde ebenfalls mit Zinn und Salzsäure vorgenommen. Beim Eindampfen schied sich das Chlorzinndoppelsalz aus, welches mit Schwefelwasserstoff entzinnt wurde. Die im Schwefelwasserstoffstrom auf dem Wasserbade eingedampfte Lösung des salzsauren Salzes bildete einen dicken Syrup, welcher erst nach längerer Zeit Krystalle absetzte. Dieser Syrup scheidet auf Zusatz von kohlensauren Alkalien die freie Basis als Oeltröpfchen aus, welche mehr oder weniger braun gefärbt sind und bisweilen erstarren. Besser gelingt die Abscheidung mit einfach Schwefelammon, wobei die Basis fast farblos und krystallinisch ausgeschieden wird. Nimmt man sie aber mit Aether auf und destillirt den Aether wieder ab, so bleibt sie als Oel zurück, scheint sich also schon zersetzt zu haben. Aus einem Präparat des salzsauren Salzes, welches längere Zeit gestanden hatte, wurde die Basis auf diese Weise abgeschieden und zu destilliren versucht. Das Hauptprodukt ging bei ca. 186° C. über und bildete ein braunes Oel, welches nicht erstarrte.

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass eine Zersetzung eingetreten ist, weshalb von einer Analyse Ab-

stand genommen wurde, namentlich da eine gute Analyse vom Platindoppelsalz vorhanden war.

Von den Salzen wurden dargestellt:

Das **salzsaure Salz** scheidet sich aus der concentrirten Lösung, nachdem dieselbe mehrere Tage gestanden hat, in farblosen Nadeln aus, welche abfiltrirt und über Kalilauge getrocknet wurden. Dieselben sind jedoch an Luft und Licht nicht beständig, und schon nach kurzer Zeit färben sie sich braun, bis sie zuletzt nahezu schwarz geworden sind. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Das Chlorzinndoppelsalz scheidet sich aus der conc. Lösung auf Zusatz von Salzsäure in schönen farblosen Nadeln aus. Es ist in conc. Salzsäure etwas leichter löslich, als das entsprechende Salz der diäthylirten Basis. In Alkohol löst es sich ebenfalls. Nach längerem Stehen färbt es sich durch Oxydation und wird tief dunkelbraun.

Das Platindoppelsalz entsteht beim Zusammenbringen der conc. Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Es bildet hellgelbe Blättchen und ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich.

Zur Analyse wurde es daher mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bis das Filtrat farblos war, und dann im Exsiccator getrocknet.

Es wurden Platin- und Stickstoffbestimmungen gemacht, mit folgenden Resultaten:

1) 0,2020 gr. Substanz gab 0,0640 gr. Pt., entsprechend 31,67% Pt.
2) 0,2285 gr. Substanz gab 0,0730 gr. Pt., entsprechend 31,91% Pt.
3) 0,755 gr. Substanz gab 30,2 Ccm. N bei 10° C. und 744 mm. Druck, entsprechend 4,68% N.

	Gefunden:		Berechnet:
Pt =	31,67%	31,91%	31,6%
N =	4,68%	—	4,7%.

Es kommt somit dem Platindoppelsalz die Formel zu:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\ N\overset{C_2H_5}{\underset{H}{}}\\ NH_2\end{cases} 2HCl\,PtCl_4.$$

Es hätte eigentlich aus der Nitrosaminverbindung durch Reduction in erster Linie eine Hydrazinverbindung entstehen müssen, doch ist es leicht erklärlich, dass bei einem so starken Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, die Reduction weiter ging und zur Abspaltung des Stickstoffs führte.

Das **essigsaure Salz** entsteht durch doppelte Umsetzung aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetat. Es ist neben dem Platindoppelsalz das am schwersten lösliche Salz. In Wasser löst es sich ziemlich leicht, ebenso in Alkohol, dagegen ist es unlöslich in Aether, was zu seiner Reindarstellung benutzt werden kann. Durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether erhält man es in farblosen oder schwach grau gefärbten Blättchen. Es kann als Unterscheidung dienen zwischen Mono- und Di-Aethyldiamidophenetol, da es nie gelungen ist aus letzterem ein essigsaures Salz darzustellen.

Mit **Ferro-** und **Ferricyankalium** entstehen schwer lösliche Doppelsalze. Das Ferricyandoppelsalz gibt eine schön violette Lösung, wahrscheinlich von partieller Oxydation herrührend.

Mit Chlorkalksolution versetzt zeigt das salzsaure Salz eine Blaufärbung, welche plötzlich in gelb überschlägt. Mit Aether kann ein gelber krystallinischer Körper extrahirt werden, welcher einen chinonähnlichen Geruch besitzt.

Die Einwirkung von Chlor auf Mono- und Di-Aethyldiamidophenetol wurde in der Hoffnung versucht, leichter fassbare Substitutionsprodukte zu erhalten. Es wurde in concentrirter Salzsäure chlorirt, jedoch neben gelben

und orangerothen Körpern immer Salmiak erhalten, was eine Abspaltung von Amidogruppen anzeigt, die durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde, weshalb diese Reaction nicht weiter verfolgt wurde.

Im Allgemeinen scheint die dialkylirte Verbindung beständiger zu sein, als die Monoalkylirte, auch bleibt das Chlorzinndoppelsalz der dialkylirten Base nahezu farblos, während sich die Salze der Monoäthylverbindung schwärzen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylamidophenol.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Aethylester des Diäthylamidophenols zum Theile wesentlich anders verläuft, als erwartet wurde, jedenfalls aber keine glatte ist, so untersuchte ich, in wie weit hierfür dem ätherificirenden Aethyl ein Einfluss zuzuschreiben ist. Man konnte vermuthen, dass durch Anwendung des freien Phenols die Krystallisationsfähigkeit der entstehenden Verbindung vergrössert würde, so dass man eine fassbare Nitrosoverbindung erhielte. Auch liess sich erwarten, dass der Einfluss der negativen Hydroxylgruppe mehr hervortritt, und man musste, wenn noch eine Nitro- oder Nitroso-Gruppe eingeführt war, Körper erhalten, welche im Stande waren mit Alkalien Salze zu bilden. Auch war nicht ausgeschlossen, dass man zu Verbindungen gelangte, welche die eigenthümliche Condensation der O.-Amidophenole, unter Wasserabspaltung zeigten.

Das Ausgangsmaterial, das Diäthylamidophenol war nicht schwerer zu beschaffen, als das entsprechende Phenetol. Es wurde dargestellt nach den Angaben von Mittenzwey[1]).

[1]) Dissertation, Erlangen 1880.

Trockenes O.-Amidophenol wurde mit der berechneten Menge Bromäthyl und Alkohol in Röhren eingeschlossen, und diese im Ofen auf 150—170° C. erhitzt. Meistens schied sich hierbei das bromwasserstoffsaure Salz als dunkles Oel ab, bisweilen wurden jedoch auch grosse tafelförmige Krystalle desselben erhalten.

Es wurde in Wasser gelöst und mit Soda das freie Phenol gefällt, in Aether aufgenommen und mit Kalk oder Pottasche getrocknet.

Chlorcalcium ist für das Trocknen nicht zu empfehlen, da bei längerem Stehen sich Doppelsalze bilden.

Das freie diäthylirte Amidophenol destillirt bei 219° C., das Produkt aber, welches durch einmaliges Einschmelzen erhalten wurde, ging zwischen 215—225° C. über, und enthielt zweifellos ein Gemisch von Mono- und Di-Aethylamidophenol, aus welchem das erstere nach einiger Zeit in feinen Nadeln auskrystallisirte. Es wurde daher nochmals mit Bromäthyl und Alkohol in Röhren eingeschlossen und erhitzt, wodurch ein bedeutend reineres Produkt erhalten wurde, obgleich auch hier noch ein Gemisch vorlag, wie durch eine Analyse bewiesen wurde.

Bei dieser Darstellung kommt es namentlich darauf an, dass ein zu hohes Erhitzen vermieden wird, da sonst leicht ein grosser Theil in einen, in concentrirter Schwefelsäure löslichen blauen Farbstoff übergeht, welcher schon von G. Fischer[1]) beschrieben und von Mittenzwey erwähnt worden ist, und dem die Formel $C_{24}H_{10}N_3O_3$ zukommen soll.

Da es für mich wesentlich war, ein absolut reines Ortho-Diäthylamidophenol zu besitzen, und eine Trennung von dem Monoäthylirten durch fractionirte Destillation nicht möglich ist, so war ich genöthigt, einen Umweg einzuschlagen.

[1]) Journal f. pr. Chem. 1879, 317.

Ich benutzte zur Trennung die Essigsäureester nach dem Vorgehen A. W. Hofmanns[1]), welcher so reines Dimethylanilin darstellte.

Das Basengemisch wurde in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrit übergossen, wobei eine Erwärmung eintrat. Nach einiger Zeit wurde mit der Flamme erhitzt und destillirt. Zwischen 100 und 150° C. ging Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, dann stieg die Temperatur auf 246° C., wo sie längere Zeit constant blieb und ein farbloses Oel destillirte.

Zuletzt wurde bei 260—270° C. ein gelbes Oel erhalten, welches aber nicht ganz unzersetzt destillirte.

Das bei 246° C. siedende Produkt wurde nochmals destillirt und analysirt.

1) 0,3600 gr. Substanz gab 0,2680 gr. H_2O und 0,9245 gr. CO_2, entsprechend 8,25 % H und 69,75 % C.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} OC_2H_3O \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$:	Gefunden:
C 69,56 %	69,75 %.
H 8,21 %	8,25 %.

Es ist somit diese Substanz:

Diäthylamidophenolessigsäureester:

$$C_6H_4N(C_2H_5)_2OC_2H_3O.$$

Derselbe ist ein in Wasser unlösliches Oel, welches in der Kälte nicht erstarrt, beim Erwärmen sich aber bedeutend ausdehnt. Es ist noch im Stande mit Säuren Salze zu bilden, welche jedoch leicht in Wasser löslich sind und nicht krystallisiren. Nur mit Ferrocyankalium entsteht ein Doppelsalz, welches als krystallinischer farbloser Niederschlag ausfällt.

[1]) Berichte 10. 592.

Bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid blieb als letzter Rest die

Acetylverbindung des Monoäthylamidophenols:

$C_8H_{10}NO,C_2H_3O$, wobei es unentschieden bleibt, ob die Acetylgruppe am Hydroxyl oder am Amid gebunden ist.

Um diesen Körper untersuchen zu können, wurde er rein dargestellt durch Zusammenbringen von Essigsäureanhydrid mit reinem Monoäthylamidophenol. Bei der Destillation des Gemisches ging erst Essigsäure über, dann kam, unter theilweiser Zersetzung, zwischen 250°—290° C ein gelbes Oel, welches nach einigen Tagen weiche, leicht schmelzbare Krystalle ausschied. Dieselben gingen, als sie mit Wasser gekocht wurden, in einen festen, farblosen Körper über, welcher einen Schmelzpunkt von 146° C zeigte.

Diesen Körper erhält man auch durch Erwärmen von Essigsäureanhydrid mit Monoäthylamidophenol und Eingiessen des Productes in Wasser. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser. Er wurde rein und farblos erhalten durch Kochen der heissen wässerigen Lösung mit Thierkohle. Nach dem Filtriren schieden sich dann beim Erkalten feine, farblose Nadeln aus. Grössere Krystalle bildeten sich aus der ätherisch-alkoholischen Lösung beim Verdunsten derselben.

Wenn man ihn, gut getrocknet, in einem Kölbchen zu destilliren versucht, verwandelt er sich nicht wieder in das Oel zurück, sondern zersetzt sich unter Verkohlung.

Die Analyse ergab:

1) 0,2765 gr. Substanz gab 0,6840 gr. CO_2 und 0,1950 gr. H_2O, entsprechend:

C=67,46 %. H=7,82 %.

2) 0,4400 gr. Substanz gab 28,5 Ccm. N bei 9° C. und 746 mm Druck, entsprechend 7,3 % N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$
C=67,46 %	67,04 %
H= 7,82 %	7,3 %
N= 7,3 %	7,7 %.

Dem Körper kommt daher die Zusammensetzung eines monoacetylirten Aethylamidophenols zu:

$$C_8H_{10}NO,C_2H_3O.$$

Da nun das Monoäthylamidophenol voraussichtlich zwei Acetylreste zu binden im Stande ist, so liegt es nahe, das Oel, welches durch Destillation erhalten wurde, als diesen zweifach acetylirten Ester zu betrachten.

Die Umwandlung desselben in den festen Körper, durch Kochen mit Wasser, käme dann der Abspaltung einer Acetylgruppe gleich, was nicht unwahrscheinlich ist, da ja auch andere derartige Ester, wie z. B. Acetyl-Anthranylsäure schon durch Wasser zerlegt werden.

Die Trennung des Mono- und Di-Aethylamidophenols gelingt also auf diese Weise ziemlich leicht, und man braucht nur den Ester des Diäthylamidophenols zu verseifen, um die reine Base zu erhalten. Die Verseifung findet mit wässeriger Kalilauge nicht, oder nur theilweise statt, wenigstens siedete eine Probe, welche längere Zeit damit erwärmt worden war, immer noch constant bei 246° C. Dagegen ist sie vollständig bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge.

Das so rein erhaltene Product, nachdem es mit Aether aufgenommen und getrocknet worden war, siedete constant bei 116° C.

Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure auf Ortho-Diäthylamidophenol.

Das reine O.-Diäthylamidophenol wurde mit Salzsäure versetzt, bis es sich gerade löste, und dann mit Wasser verdünnt. Dazu wurde Natriumnitrit in Lösung langsam zufliessen gelassen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Es trat sofort eine Braunfärbung ein, wobei nitröse Gase sich entwickelten und ein brauner Körper sich ausschied. Die Ausscheidung vermehrte sich bei weiterem Zusatz von Natriumnitrit, weshalb bei wiederholter Darstellung von vornen herein ein Ueberschuss davon genommen wurde. Nach längerem Stehen wurde abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen.

Es zeigte sich dann, sobald mit Alkohol oder Aether zu lösen versucht wurde, dass der Niederschlag aus zwei leicht trennbaren Körpern bestand, einem in Alkohol leicht löslichen, und einem darin nahezu unlöslichen. In Folge dessen wurde mit Alkohol und Aether extrahirt, wobei ein gelb gefärbter amorpher Körper zurückblieb. Die dunkelbraune Lösung wurde abdunsten gelassen, und dabei hinterblieben Krystalle eines bronceglänzenden dunkeln Körpers, welcher gereinigt und analysirt sich erwies als:

Nitro-diäthylamidophenol:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ N(C_2H_5)_2 \\ NO_2 \end{cases}.$$

Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zur Reindarstellung wurde die bronzeglänzende Masse in verdünntem heissem Alkohol gelöst, und diese Lösung heiss filtrirt.

Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln aus, welche wiederholt in derselben Weise behandelt und zuletzt aus Aether umkrystallisirt wurden.

Auch dann war noch ein bronceartiger Schimmer an den Krystallen zu bemerken.

Der Schmelzpunkt liegt bei 88° C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,2118 gr. Substanz gab 0,4451 gr. CO_2 und 0,1352 gr. H_2O, entsprechend:
$C = 57{,}31\%$ $H = 7{,}09\%$.

2) 0,3770 gr. Substanz gab 43,7 Ccm. N bei 21° C. und 755 mm Druck, entsprechend 13,01% N.

Gefunden:	Berechnet:
C = 57,31%	57,1%
H = 7,09%	6,7%
N = 13,01%	13,3%.

Im Nitrodiäthylamidophenol zeigen sich die sauren Eigenschaften des Phenols wieder, denn der Körper bildet ebenso leicht mit Alkalien wie mit Säuren Salze, erstere sind tief roth gefärbt.

Bei der Bildung dieses Nitrokörpers an Stelle eines Nitrosokörpers aus Diäthylamidophenol musste auffallen, dass bei der Einwirkung von Natriumnitrit zugleich eine Oxydation vor sich gegangen war.

Diese konnte statt gehabt haben durch Zersetzung der salpetrigen Säure in Stickoxyd und Salpetersäure, gemäss der Formel:

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2\,NO + H_2O,$$

oder aber durch den Einfluss der Luft. Um letzteren auszuschliessen wurde derselbe Versuch in einem Kolben mit dreifach durchbohrtem Kork wiederholt, durch welchen ein constanter Strom von Kohlensäure geleitet wurde.

Die Natriumnitritlösung wurde zufliessen gelassen mittelst eines Scheidetrichters, wobei sich zeigte, dass der Vorgang genau in derselben Weise verlief, dass also die Luft keinen Einfluss ausüben konnte.

Das Natriumnitrit enthielt:

89,6 und 89,44 % $NaNO_2$ und 32,20 % Na, hatte demnach 10 % $NaNO_3$.

Dass letzterer keine Einwirkung hervorbrachte, wurde versucht durch Digeriren einer stark sauren Lösung von Diäthylamidophenol mit Salpeter während längerer Zeit.

Die Oxydation konnte daher nur hervorgerufen werden durch Zersetzung der salpetrigen Säure selbst, was in der That beobachtet wurde. Wenn nämlich der Versuch in einem Kolben mit engem Halse vorgenommen wurde, so bräunten sich die verhältnissmässig wenig gefärbten Gase an der Berührungsstelle mit der Luft, zugleich erwärmte sich der Kolbenhals bedeutend. Es hatte also eine Entwicklung von Stickoxyd stattgehabt.

Eine ähnliche Reaction beobachteten auch Wurster und Scheibe (B 12.1816) bei der Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure auf Para-Bromdimethylanilin, weshalb ich diesen Versuch wiederholte.

Dabei ist die Entwicklung von Stickoxyd bedeutend stärker, der Vorgang jedoch leichter erklärlich, weil zugleich Brom abgespalten wird und die Nitrogruppe an dessen Stelle tritt.

Diäthyldiamidophenol:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ N(C_2H_5)_2 \\ NH_2. \end{cases}$$

Das Nitrodiäthylamidophenol wurde auf die gewöhnliche Weise mit Zinn und Salzsäure amidirt. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen schied sich erst bei starker Concentration das salzsaure Salz aus, die freie Base wurde erhalten durch Fällen dieser Lösung mit Alkalien. Dieselbe ist ein braunes Oel, welches zur Reindarstellung mit Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Der Versuch einer Destillation misslang jedoch zum grössten Theile, da die Substanz überhaupt nicht destillirbar zu sein scheint. Der Haupttheil ging über bei 275°—280° C., ohne dass die Temperatur constant wurde, zugleich verkohlte der Rest im Destillirkölbchen. Das Uebergegangene wurde nach 4 Stunden schwarz und harzig, hielt sich also nicht. Besser charakterisirt sind die Salze.

Das **Chlorzinndoppelsalz** schied sich in sehr schönen feinen Nadeln aus einer nicht ganz von Zinn befreiten Lösung des salzsauren Salzes aus.

Das **salzsaure Salz** krystallisirt bei starkem Eindampfen beim Erkalten in farblosen Krystallen.

Das **Platindoppelsalz** fällt in prachtvollen orangegelben Nadeln aus einer wässerigen Lösung von Platinchlorid und dem salzsauren Salze aus. Es ist in Alkohol ziemlich, in Aether ganz unlöslich, in Wasser löst es sich leicht. Es wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet.

Die Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Beim Versetzen mit Chlorkalksolution findet genau derselbe Vorgang statt wie es beim Paraamidophenol der Fall ist. Die Lösung färbt sich erst tief violett und schlägt dann plötzlich in gelb über. Mit Aether kann ein gelbliches Oel ausgezogen werden, welches zum Theil erstarrt. Die Ausbeute war aber zu gering und krystallisirte zu wenig, als dass der Körper hätte untersucht werden können. Durch Stehen dieses Oels in alkoholischer Lösung mit Dimethylanilin hatte keine Färbung statt, wie bei einem Chinonchlorimid erwartet werden konnte.

Ueber die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern ist bis jetzt nichts bestimmtes ermittelt worden.

Der zweite Körper, welcher sich neben Nitrodiäthylamidophenol durch salpetrige Säure bildet und beim Waschen mit Alkohol und Aether zurückbleibt, hat folgende Eigenschaften:

Er ist amorph, gelb bis bräunlich gefärbt und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton etc. so gut wie unlöslich. In Wasser löst er sich soviel, dass er demselben einen gelblichen Schein ertheilt, und beim Eindampfen hinterbeibt eine geringe Kruste. Er schmilzt nicht; wenn man ihn aber über 100° C. erhitzt, so verpufft er, auch ist er sonst in keiner Weise flüchtig.

Gegen verdünnte Alkalien verhält er sich wie eine schwache Säure, indem er mit denselben Salze bildet und sich mit tief dunkelrother Farbe löst.

Setzt man dann dieser Lösung etwas conc. Alkali zu, so scheidet sich das Kalisalz in dunkelrothen krystallinischen Flocken aus, und kann leicht abfiltrirt werden. Diese Eigenschaft wurde vorzüglich zu seiner Reindarstellung verwendet.

Auch gegen concentrirte Säuren vermag er zu reagiren, indem er sich darin löst, namentlich leicht beim Erwärmen; auf Zusatz von Wasser fällt er dann wieder unverändert aus. So löst er sich in concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Salpetersäure, weniger in Eisessig, dagegen ziemlich leicht in concentrirter heisser Salzsäure.

Aus letzterer Lösung kann man ihn krystallisirt ausscheiden wenn man tropfenweise Wasser zusetzt, wobei er in kleinen verfilzten dicken Nadeln und Spiessen niederfällt.

Bei der Elementaranalyse muss der Körper gut mit Kupferoxyd gemischt und vorsichtig verbrannt werden, da sonst Explosion eintritt.

Die Analyse ergab:

1) 0,3895 gr. Substanz gab 0,6895 gr. CO_2 und 0,1965 gr. H_2O, entsprechend:
48,27 % C und 5,60 % H.

2) 0,1416 gr. Substanz gab 0,2513 gr. CO_2 und 0,0750 gr. H_2O, entsprechend:
C = 48,20 % H = 5,87 %.

3) 0,3072 gr. Substanz gab 35,1 Ccm. N bei 11° C. und 743 mm Druck, entsprechend 13,33 % N.

4) 0,2760 gr. Substanz gab 35,2 Ccm. N bei 11° C. und 746 mm Druck, entsprechend N=14,82 %.

Gefunden:			Berechnet für $C_8H_9N_2O_4$:
C	48,27 %	48,20	48,48 %
H	5,60 %	5,87	4,65 %
N	13,33 %	14,82 %	14,15 %.

Dem Körper käme somit die Formel $C_8H_9N_2O_4$ zu, d. h. in Bezug auf Diäthylamidophenol $C_{10}H_{15}NO$ hat er zugenommen um N und O_3 dagegen abgenommen um C_2H_6 und wahrscheinlich um H.

Da der Körper keine Nitrosoreaction gibt, wurde vermuthet, dass der Stickstoff als Nitrogruppe vorhanden ist, und dass die Bildung desselben diejenige des Nitrodiäthylamidophenols voraussetzt. Ein Versuch zeigte in der That, dass wenn man reines Nitrodiäthylamidophenol in verdünnter Salzsäure löst und Natriumnitrit einträgt, dasselbe fast quantitativ in den neuen Körper übergeführt wird.

Man hat es also jetzt in der Hand den einen oder den anderen dieser beiden Körper darzustellen, indem man in neutraler oder saurer Lösung arbeitet. Nimmt man nur wenig Salzsäure, so scheidet sich das Nitrodiäthylamidophenol aus, und wird dadurch der weiteren Einwirkung der salpetrigen Säure entzogen, nimmt man einen Ueberschuss an Säure, so dient derselbe zur Lösung, und die Reaction geht weiter. Zur Darstellung des unlöslichen Körpers empfiehlt es sich, direct in stark saurer Lösung zu arbeiten, da das Product reiner ausfällt.

Kaliumsalz.

Wie schon oben erwähnt, bildet der gelbe Körper mit verdünnten Alkalien Lösungen, aus welchen mit concentrirten Alkalien das Kaliumsalz ausgefällt werden kann. Dasselbe ist ein tief dunkelrothes Pulver, welches durch Liegen an der Luft im feuchten Zustand wieder zerfällt. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und kann aus demselben in rubinrothen, gut ausgebildeten Tafeln oder Schuppen durch Verdunsten des Alkohols im Vakuum erhalten werden.

Die Kaliumbestimmung, ausgeführt durch Lösen der Substanz in Wasser, Fällen mit Schwefelsäure und Eindampfen ergab:

0,5340 gr. Substanz gab 0,1985 gr. K_2SO_4, entsprechend 17,03% K.

Für die Formel $C_8H_8N_2O_4K$ berechnet sich 17,33% K.

Es ist somit nur ein Kalium aufgenommen worden.

Die Verbrennung ist noch schwieriger auszuführen als die der freien Verbindung wegen der Explosion,

welche beim Erwärmen eintritt, so dass bei einem Versuch die ganze Röhre zersprengt wurde.

Es wurde erhalten aus:

0,3007 gr. Substanz 0,4220 gr. CO_2; dazu sind in Rechnung zu bringen 0,0172 gr. CO_2, welche als Na_2CO_3 zurückblieben, zusammen = 0,4392 gr. CO_2, entsprechend 39,83% C., und 0,1247 gr. H_2O, entsprechend 4,60% H.

Die Formel verlangt:

C = 40,6% H = 3,81% .

Als Nitroverbindung lässt sich der Körper $C_8H_9N_2O_4$ mit Zinn und Salzsäure ziemlich leicht amidiren. Man dampft nach dem Ausfällen des Zinns im Schwefelwasserstoffstrome ein, damit die Lösung sich nicht bräunt, und erhält so das salzsaure Salz der neuen Amidoverbindung als dicken Syrup.

Monoäthyl-diamido-phenol:

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\ N\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\\ NH_2.\end{cases}$$

Das syrupdicke salzsaure Salz mit etwas Sodalösung versetzt, färbte sich sofort dunkel, und schied eine halbfeste, halb flüssige braune Masse aus. Diese Ausscheidung erfolgt nicht in verdünnter Lösung, es scheint sich die Base in Wasser also ziemlich leicht zu lösen. Sie kann mit Aether dem Wasser entzogen werden.

Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und zu destilliren versucht. Nachdem der Aether übergetrieben war, hinterblieb ein zähes Oel, welches höher erhitzt lebhaft Ammoniak entwickelte, unter Ausstossung weisser Nebel und theilweiser Verkohlung. Es wurde daher die Reindarstellung der freien Base aufgegeben.

Auch die Salze sind sämmtliche äusserst schwierig fassbar wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser. Am leichtesten gelingt noch die Darstellung des

Platindoppelsalzes.

Die syrupdicke Lösung des salzsauren Salzes wurde mit conc. Platinchloridlösung versetzt und mit dem Glasstab gerieben, bis die ganze Masse zu einem gelben

Brei erstarrte. Derselbe wurde mit wenig Alkohol versetzt, auf ein Filter gebracht und abgesaugt. Es wurde dann, um sämmtliches Platinchlorid zu entfernen, mehrmals mit Aether ausgewaschen, worin das Platindoppelsalz nicht löslich ist. Nur auf diese Weise war es rein zu erhalten, da es aus Lösungen, z. B. aus Alkohol, — nicht krystallisirte, sondern als Syrup blieb.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,2835 gr. Substanz gab 0,1791 gr. CO_2 und 0,0937 gr. H_2O, entsprechend:

$C = 17{,}23\,\%$ und $H = 3{,}67\,\%$.

2) Platin:

0,3805 gr. Substanz gab 0,1330 gr. Pt., entsprechend 34,90% Pt.

3) 0,3212 gr. Substanz gab 0,2075 gr. CO_2 und 0,0988 gr. H_2O, entsprechend:

$C = 17{,}61\,\%$ $H = 3{,}4\,\%$.

Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{14}N_2O.2HClPtCl_4$:
$C = 17{,}23\%$	17,61%	16,9 %
$H = 3{,}67\%$	3,4%	2,8 %
$N = 34{,}90\%$		34,91 %.

Diese Zahlen stimmen am besten für eine Verbindung, welche durch Austritt von 3 Sauerstoffatomen entstanden ist, — auf Monoäthyl-diamidophenol. Da der Austritt des 3. Sauerstoffs, ebenso wie der Eintritt desselben bei der Bildung des Körpers, eine merkwürdige Thatsache ist, so konnten obige Zahlen nicht als entscheidend betrachtet werden, denn durch das Platinchlorid ist das Molekulargewicht der Verbindung um soviel erhöht worden, dass der Austritt eines Sauerstoffs sich im Kohlenstoffgehalt nur so wenig ausdrückt, dass die Differenz im Bereich der Fehlerquellen liegt.

Es handelte sich daher darum ein anderes Salz darzustellen, welches mit weniger Ballast umgeben war.

Indessen sei noch bemerkt, dass auch eine Bestimmung mittelst Zinnchlorürlösung, nach Art der Bestimmung der Nitrogruppen (B 16. 35. 40) versucht wurde, was jedoch daran scheiterte, dass kein Uebergang bei der Rücktitration mit Jodlösung bemerkt werden konnte.

Am geeignetsten zur Analyse erwies sich das

Salzsaure Salz,

welches folgendermassen erhalten wurde:

Die syrupdicke Lösung wurde auf dem Wasserbade in einer flachen Uhrschale erwärmt, bis die Masse nahezu fest geworden war; hier beitrat eine schwache Bräunung ein. Diese Kruste wurde in ganz absolutem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit absolutem Aether versetzt. Nach einiger Zeit trat dann an den Wänden und am Boden eine Krystallisation ein. Die Krystalle, welche schwach gefärbt sind, wurden auf dem Filter abgesaugt, getrocknet und analysirt.

1) 0,2220 gr. Substanz gaben 0,3445 gr. CO_2 und 0,1510 gr. H_2O, entsprechend:
C = 42,3 % und 7,4 % H.

2) 0,1475 gr. Substanz gab 18,8 Ccm. N bei 28° C. und 743 mm Druck, entsprechend 13,6 % N.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O,2HCl$.:
C = 42,3 %	42,6 %
H = 7,4 %	6,2 %
N = 13,6 %	12,89 %.

Diese Zahlen entscheiden genügend für den Austritt des 3. Sauerstoffs, denn wäre dieses nicht der Fall, so müsste der Kohlenstoffgehalt auf 40,00% sinken, was eine Differenz von über 2% ausmacht.

Aus obigen Untersuchungen ergibt sich also, dass der neue Körper $C_8H_9N_2O_4$ sich bildet aus Nitrodiäthylamidophenol

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ N(C_2H_5)_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

durch Austritt eines Aethyls und Eintritt eines Sauerstoffs.

Der Austritt des Aethyls kann nicht befremden, da schon Wurster und Scheibe (B. 12. 1816) zeigen, dass durch salpetrige Säure aus P.-Bromdimethylanilin eine Methylgruppe abgespalten werden kann, jedoch wird dieselbe durch die Nitrosogruppe ersetzt. Schwieriger zu erklären ist die Aufnahme eines Atoms Sauerstoff, und Wiederabspaltung desselben bei der Reduction.

Als Wasser kann dasselbe nicht enthalten sein: dies geht hervor: Aus der Unlöslichkeit des Körpers: Aus Trockenversuchen, wobei die Substanz eher explodirte, als vom Gewichte verlor; Aus dem Indifferentismus gegen Phosphorpentachlorid und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch kann nicht wohl angenommen werden, dass Sauerstoff in den Benzolkern eingetreten ist, denn dann würde er nach den allgemeinen Erfahrungen nicht wieder abgespalten werden.

Als wahrscheinlichster Fall bleibt also noch die Annahme, dass derselbe sich an den Stickstoff statt des ausgetretenen Aethyls angelagert hat. Ferner entsteht die Frage ob der Sauerstoff ein- oder zweiwerthig, d. h. als Hydroxyl oder direct eingetreten ist.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde versucht, sämmtlichen Sauerstoff mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen. Ein inniges Gemisch beider Substanzen giebt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction, wohl aber hat beim Erwärmen auf dem

Wasserbade eine lebhafte Salzsäureentwicklung statt, wobei die ganze Masse unter Schmelzen sich roth färbt. Nach dem Zersetzen mit Wasser löste sich ein Theil in Alkohol und konnte mit Wasser wieder ausgefällt werden. Aus Benzol entstanden im Vakuum weiche, undeutliche Krystalle, welche sich wie Teig kneten liessen. Trotz verschiedenmaligem Umkrystallisiren und Abpressen konnte kein besseres Product erhalten werden; überdiess war noch ein zweiter Körper, wahrscheinlich ein Phosphorsäureester, als Verunreinigung vorhanden.

Es wurde daher die Ersetzung der Hydroxylwasserstoffe durch

Essigsäureanhydrid

versucht.

Der Körper $C_8H_9N_2O_4$ löst sich beim Erwärmen in Essigsäureanhydrid, besser noch auf Zusatz von etwas geschmolzenem essigsaurem Natron.

Das Product wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein brauner öliger Körper ausschied, welcher nach einiger Zeit fest wurde. Denselben Körper erhält man auch durch Verdampfen des überschüssigen Essigsäureanhydrids. Er wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser getrübt, worauf Krystalle ausfielen, welche jedoch noch von einem Oel verschmiert waren. Sie wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurden gut ausgebildete büschelförmige Krystalle erhalten von zinnoberrother Farbe. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer lösen sie sich jedoch in Wasser, und zeigen einen Schmelzpunkt von 59°—60° C. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,2413 gr. Stubstanz gab 0,4362 gr. CO_2 und 0,1182 gr. H_2O, entsprechend:

$C = 49{,}31\ \%$, $H = 5{,}44\ \%$.

2) 0,3170 gr. Substanz gab 0,5905 gr. CO_2 und 0,1515 gr. H_2O, entsprechend:

$$C = 50{,}75\,\% \qquad H = 5{,}3\,\%.$$

3) 0,2494 gr. Substanz gab 29,5 Ccm. N bei 20° C. und 742 mm Druck, entsprechend N = 12,8%.

Gefunden:		Berechnet für $C_8H_9N_2O_4,C_2H_3O$:
I.	II.	
C = 49,31 %	50,75 %	50,30 %
H = 5,44 %	5,3 %	4,6 %
N = 12,8 %		11,7 %.

Demnach ist nur ein Wasserstoff durch den Essigsäurerest ersetzt worden, und daraus lässt sich schliessen, dass nur ein freies Hydroxyl vorhanden ist.

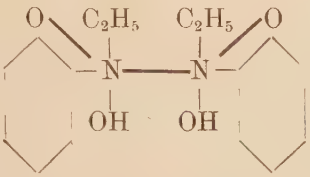
Am nächsten liegt es nun, anzunehmen, dass das Phenolhydroxyl, welches auch das Kaliumsalz bildet, den Essigsäurerest gebunden hat, und dass der Sauerstoff zweiwerthig an den Stickstoff sich angelagert hat: Der Stickstoff ist dann 5werthig geworden, und in zwei Molekülen halten die beiden Stickstoffe sich mit der 5. Valenz gebunden, ähnlich wie in den Azoxyverbindungen.

Einen Körper von ähnlicher Constitution kennen wir jedoch nicht, und können daher über seine Existenzfähigkeit nichts vorhersagen.

Eine zweite Möglichkeit wäre folgende:

Wenn wir in Betracht ziehen, dass wir Ortho-Verbindungen vor uns haben, mit der ausgesprochenen Neigung Anhydride zu bilden, so kann man sich denken, dass durch die salpetrige Säure die beiden Wasserstoffe des Hydroxyls und des Amids zu Wasser verbrannt worden sind, während zwischen O und N eine anhy-

drische Bindung eingetreten ist. Dann müsste der zweite Sauerstoff als saures Hydroxyl am Stickstoff sich befinden, etwa folgendermassen:



Gegen diese Annahme sprechen verschiedene Thatsachen.

Einmal ist es unwahrscheinlich, dass ein Hydroxyl am Stickstoff Alkalisalze bildet, ferner ist einer solchen Verbindung keine so grosse Stabilität gegen Basen und Säuren zuzutrauen, wie sie bei dem erhaltenen Körper vorliegt.

Derselbe kann nämlich längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern, und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Auch mit concentrirtem Alkali wurde er gekocht, und zwar bis dasselbe die höchste Concentration erreicht hatte, aber ohne Veränderung.

Eine weitere Aufklärung der Constitution dieses Körpers ist bei den bis jetzt vorhandenen Thatsachen nicht möglich und es muss daher einer späteren Untersuchung überlassen werden.

Vielleicht dürften bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die dialkylirten O.-Amidobenzoësauren Körper

analoger Constitution erhalten werden, welche einen tieferen Einblick in den Bau des Moleküls gestatten.

Aus Dimethylanilin kann durch energische und fortgesetzte Einwirkung von salpetriger Säure kein entsprechender Körper erhalten werden, obgleich die Reaction eine sehr ähnliche ist, wie nachfolgende Untersuchung, welche zu diesem Zwecke unternommen wurde, zeigt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf P.-Bromdimethylanilin.

P.-Bromdimethylanilin wurde zuerst von Scheibe und Wurster[1]) mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt, zum Zwecke der Aufklärung der Stellung des Broms. Dabei vermieden sie sorgfältig einen Ueberschuss von Natriumnitrit und erhielten zwei Körper:

Nitrodimethylanilin $C_6H_4N(CH_3)_2NO_2$ und

Brommonomethylnitrosamin $C_6H_4BrN\begin{matrix}CH_3\\NO.\end{matrix}$

Ich wiederholte diesen Versuch, jedoch unter Anwendung von überschüssigem Natriumnitrit in saurer Lösung und erhielt zwei weitere Körper neben Nitrodimethylanilin, während das einfach bromirte Nitrosamin nicht beobachtet wurde.

Die Reaction verlief energisch unter Entwicklung von Strömen von Stickoxyd; die erhaltenen Körper haben jedoch keine Aehnlichkeit mit dem aus dem alkylirten Amidophenol dargestellten.

Die Trennung wurde folgendermassen vorgenommen:

Das Reactionsprodukt wurde mit wenig Aether extrahirt, worin sich ein rother bromhaltiger Körper löste. Der Rückstand war hauptsächlich Nitrodimethylanilin, welches durch Extrahiren mit concentrirter Salzsäure entfernt wurde, und ein gelber in Salzsäure unlöslicher Körper.

Der rothe bromhaltige Körper ist wahrscheinlich

[1]) Berichte 12. 1816.

Nitrobromdimethylanilin

$C_6H_3BrNO_2N(CH_3)_2$.

Gefunden: C = 40,01%, H = 4,14%, N = 11,36%.
Berechnet: C = 39,03%, H = 3,8%, N = 11,38%.

Er schmilzt bei 60° C., löst sich sehr leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

Der gelbe, bromfreie, in Salzsäure schwer lösliche Körper ist

Nitrophenyl-Methylnitrosamin:

$$C_6H_3NO_2N\begin{matrix}CH_3\\NO.\end{matrix}$$

Die Stickstoffbestimmung ergab:

N = 22,85%; verlangt werden 23,2%.

Er schmilzt bei 93—94° C. und krystallisirt aus Alkohol in langen hellgelben Spiessen.

Trotz anhaltender Einwirkung von salpetriger Säure konnte aus Bromdimethylanilin kein anderer Körper erhalten werden, welcher dem aus dem Amidophenol dargestellten ähnlich gewesen wäre.

Zusammenstellung der Resultate.

I. Aus Diäthylamidophenetol mit salpetriger Säure entsteht bei quantitativer Einwirkung wahrscheinlich Nitrosodiäthylamidophenetol, welches amidirt Diäthyldiamidophenetol liefert.

II. Bei überschüssiger salpetriger Säure entsteht Nitrophenetoläthylnitrosamin

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}C_2H_5\\ NO\end{matrix}\\ NO_2\end{cases},$$

welches durch Reduction in Monoäthyldiamidephenetol übergeführt wird.

Diäthylamidophenol gibt mit salpetriger Säure zwei Körper in neutraler Lösung:

III. Nitrodiäthylamidophenol, woraus durch Reduction Diäthyldiamidophenol entsteht,

IV. in saurer Lösung einen Körper $C_8H_9N_2O_4$. Derselbe gibt reducirt Monoäthyldiamidophenol und bildet ein Kaliumsalz $C_8H_8N_2O_4K$, ferner eine Acetylverbindung $C_8H_8N_2O_4, C_2H_3O$.